Magnesia war in dem gefällten Metall nicht nachweisbar; der gleichmässig etwas zu hohe Cadmiumbefund in III und IV erklärt sich daraus, dass das angewandte, leicht verwitternde Doppelsalz, wie gleichzeitige Chlorbestimmungen ergaben, bereits einen geringfügigen Wasserverlust erlitten hatte. Dies bequeme Trennungungsverfahren bewährte sich dann auch bei weiteren Bestimmungen (12) recht gut.

Berlin, II. chemisches Institut der Universität.

Ueber den Nachweis und die quantitative Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure.

Von

W. Autenrieth und A. Windaus.

Ogleich der anorganische Theil der analytischen Chemie vielleicht der am Besten ausgearbeitete Abschnitt der experimentellen Chemie ist, so dürfte doch die Auffindung neuer eindeutiger Reactionen und einfacher Methoden zur quantitativen Bestimmung von wichtigen Stoffen einiges Interesse beanspruchen und auch von einer gewissen praktischen Bedeutung sein. Zu den Substanzen, die man nicht so leicht mit aller Sicherheit nachweisen und bestimmen kann, falls sie neben einander vorhanden sind, gehören ohne Zweifel die bekannteren Sauerstoffsäuren des Schwefels, die schweflige Säure, die unterschweflige Säure und die Schwefelsäure. Der eine von uns ¹⁾ hat sich seinerzeit bei der Abfassung seines Leitfadens für die qualitative Analyse in der Litteratur vergeblich nach einer Methode umgesehen, nach welcher man geringe Mengen von schwefliger Säure neben unterschwefliger Säure — Thioschwefelsäure — sicher nachweisen kann. Derartige Untersuchungen können aber von einem gewissen praktischen Werthe sein; sie kommen zum Beispiel in Betracht bei der Analyse von Schwefelleber, »Sodarückständen« und dem Verbrennungsrückstande des Schiesspulvers. Wie in allen Fällen, wo es sich um analytische Reactionen handelt, ist es auch hierbei besonders wünschenswerth, solche Methoden kennen zu lernen, die unter allen Umständen sicher zum Ziele führen, eindeutig sind und die man auch dem angehenden Analytiker an die Hand geben kann.

¹⁾ W. Autenrieth. Qualitative chemische Analyse. Akad. Verlagsbuchhandlung von J. C. B. Mohr, Freiburg 1897.

von Miller und Kiliani¹⁾ sowie R. Fresenius²⁾ geben in ihren Werken ein Verfahren an, nach welchem man arbeiten kann, wenn es gilt, schwefligsaure und unterschwefligsaure Alkalien neben Schwefelalkali zu finden. Nach dieser Methode fügt man zu der betreffenden Lösung Zinkvitriol, bis alles Schwefelmetall zersetzt ist, filtrirt das Schwefelzink ab und prüft den einen Theil des Filtrates mit überschüssiger Salzsäure auf unterschweflige Säure, den anderen Theil mit Nitroprussidnatrium auf schweflige Säure. Diese letztere Reaction, nämlich der Nachweis von schwefliger Säure neben Thioschwefelsäure beruht auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Säuren gegen eine Nitroprussidnatriumlösung bei Gegenwart von ziemlich viel Zinkvitriol; nur die schweflige Säure bewirkt hierbei eine Rothfärbung der Flüssigkeit, beziehungsweise einen rothgefärbten Niederschlag, nicht aber die unterschweflige Säure. Diese Reaction leistet ganz gute Dienste, wenn schweflige Säure in nicht zu geringer Menge vorhanden ist und andererseits nicht zu viel unterschwefligsaures Alkali vorliegt. Wie wir gefunden haben, wird die Empfindlichkeit dieser Reaction durch anwesende unterschwefligsaure Salze beeinträchtigt; je stärker die Verdünnung ist bei Gegenwart von Alkalithiosulfat, desto weniger intensiv fällt die Färbung aus, welche schweflige Säure mit Zinksulfat und Nitroprussidnatrium gibt, eventuell bleibt diese Reaction ganz aus. Spuren von schwefliger Säure kann man mit Hilfe dieser Probe überhaupt nicht mehr nachweisen. Hierzu kommt noch, dass eine Farbenreaction niemals so charakteristisch und von solcher Schärfe sein kann, wie eine Fällungsprobe. Um diese Lücke auszufüllen, das heisst um einen sicheren, eindeutigen Nachweis von schwefliger neben unterschwefliger Säure, sowie eine einfache quantitative Trennungsmethode der beiden Säuren zu finden, haben wir die im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt, deren Ergebniss wir kurz mittheilen wollen.

Wir haben zunächst die entsprechenden Salze der schwefligen und unterschwefligen Säure hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, um zu erfahren, welche Salze sich in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit

1) Lehrbuch der analytischen Chemie, III. Auflage. München 1897. Seite 342 und 349.

2) Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, XVI. Auflage 1897. Seite 268.

zu einer Trennung der beiden Säuren eignen würden. Diese Versuche haben zu dem Ergebnisse geführt, dass sich hierzu die Salze der Erdalkalimetalle verwenden lassen. Besonders die Strontiumverbindungen leisten wegen ihrer ganz verschiedenen Löslichkeit in Wasser vorzügliche Dienste, wenn man schweflige und unterschweflige Säure neben einander nachzuweisen oder quantitativ von einander zu trennen hat. Wir lassen zunächst eine kurze Beschreibung der Salze folgen, die wir zum Zwecke einer vergleichenden Untersuchung dargestellt und analysirt haben.

Strontiumsulfid, SrSO_3 .

Das Salz, welches wir zu unseren Versuchen benutzt haben, stellte ein weisses, amorphes, krystallwasserfreies Pulver dar, welches in verdünnter Salzsäure und in Weinsäurelösung leicht, in Essigsäure weniger leicht löslich war. Die Auflösung der Substanz in verdünnter Salzsäure wurde durch Baryumchlorid nur wenig getrübt; das Strontiumsulfid hat demnach nur wenig Sulfat enthalten. Die Bestimmung des Strontiums und der schwefligen Säure hat folgende Werthe ergeben:

I. Strontiumbestimmung. 1,25 g Substanz wurden in einem Platintiegel mit einigen Tröpfchen concentrirter Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand bis zur Gewichtsconstanz geglüht. Es wurden 1,363 g SrSO_4 gewogen, was einem Gehalte von 52,02 % Sr entspricht.

II. Bestimmung der schwefligen Säure. Schwefeldioxyd wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde die fein zerriebene Substanz unter viel ausgekochtes und wieder erkaltetes Wasser (500—700 cc) gebracht, dann mit Hilfe einer Pipette wenige Cubikcentimeter verdünnte Salzsäure unter dem Wasser auf dieselbe gegossen, so dass Alles in Lösung überging und nach Zusatz von Stärkelösung sofort mit der Jodlösung möglichst rasch titirt. Wenn man in dieser Weise arbeitet, ist ein Verlust an schwefliger Säure durch Verdunsten vollständig ausgeschlossen und man erhält gut übereinstimmende Analysenwerthe, wie aus dem Folgenden zu ersehen ist.

I. 0,2788 g Substanz (lufttrocken) verbrauchten 42,2 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 35,59 % SO_2 .

II. 0,8834 g Substanz verbrauchten 98,5 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 35,69 % SO_2 .

III. 1,0902 g Substanz verbrauchten 121,5 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 35,66 % SO_2 .

Berechnet für SrSO_3

Procente: Sr 52,22, SO_2 38,25

Gefunden « » 52,02, » 35,59, 35,66, 35,69.

Nimmt man 35,7 % SO_2 als den richtigen Werth an, so hat das untersuchte Strontiumsulfid 93,3 % SrSO_3 enthalten.

Die Bestimmung der Löslichkeit des Strontiumsulfits in Wasser wurde in der Weise ausgeführt, dass in einer gesättigten Lösung das Strontiumsulfid mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung titirt wurde. Einige Gramme der Substanz wurden mit einer grösseren Menge Wasser mehrere Tage bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann wurde die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und das klare Filtrat zur Titration benutzt. Nach der Gleichung

entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung 0,008358 g SrSO_3 .

250 cc klares Filtrat verbrauchten genau 1 cc der Jodlösung; hieraus berechnet sich, dass 1 Theil Strontiumsulfid bei Zimmertemperatur (16 bis 18° C.) von etwa 30 000 Theilen Wasser gelöst wird.

Eine Bestimmung der Löslichkeit durch Abdampfen einer gesättigten Lösung des Sulfites, Abrauchen des Rückstandes mit wenig Schwefelsäure und Wägen des Strontiumsulfates hat eine etwas grössere Löslichkeit in Wasser ergeben. Dies hängt ohne Zweifel damit zusammen, dass das dem Sulfid beigemengte in Wasser leichter lösliche Strontiumsulfat (1 : 6900) gleichzeitig in Lösung übergegangen ist, eventuell ist auch etwas Sulfat aus dem Sulfid durch Oxydation entstanden. — Das trockne Strontiumsulfid ist recht beständig; man kann es tagelang an der Luft liegen lassen, ohne dass eine erhebliche Oxydation eintritt.

Strontiumthiosulfat, $\text{SrS}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Das käufliche von Th. Schuchardt in Görlitz bezogene Strontiumthiosulfat wurde aus Wasser wiederholt umkrystallisirt und dann in klaren, durchsichtigen, prismatischen Krystallen erhalten. Das lufttrockene Salz wurde analysirt.

I. Strontiumbestimmung. 1,2 g Substanz gaben beim Abrauchen mit einigen Tröpfchen Schwefelsäure 0,761 g SrSO_4 = 30,24 % Sr.

II. Bestimmung der unterschwefligen Säure durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung.

0,865 g lufttrockene Substanz verbrauchten 30,1 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bis zur Endreaction, entsprechend 38,86 % S_2O_3 .

III. Wasserbestimmung. Das lufttrockene, fein zerriebene Salz verliert beim Erhitzen bis zur Gewichtsconstanz auf 80 bis 100° genau 4 Moleküle Krystallwasser; wird das Strontiumthiosulfat auf 120° und höher erhitzt, so tritt eine theilweise Zersetzung desselben in Strontiumsulfat und Schwefel ein.

Erst bei dieser Zersetzungstemperatur des Salzes entweicht das letzte Molekül Krystallwasser, das als sogenanntes Constitutionswasser angesehen werden muss. 0,85 g lufttrockenes Thiosulfat verloren beim Erhitzen im Luftbad auf 80—100° 0,2106 g an Gewicht, was 24,78 % Krystallwasser entspricht. Der erhaltene Trockenrückstand war in Wasser vollkommen löslich; eine Zersetzung des Strontiumthiosulfates in oben angedeutetem Sinne war noch nicht eingetreten.

Analyse. Berechnet für $SrS_2O_3 + 5H_2O$.

Procente: Sr 30,21, S_2O_3 38,71, H_2O 31,08

Gefunden » » 30,24, » 38,86, » 24,78

Berechnet für 4 Moleküle H_2O

Procente: 24,86

Gefunden » 24,78.

Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser wurde in der für das Strontiumsulfat angegebenen Weise ausgeführt. Die Titration des Thiosulfats einer gesättigten Lösung hat ergeben, dass 1 Theil Strontiumthiosulfat bei 18—20° von 3,7 Theilen Wasser gelöst wird. Dieses Ergebniss wurde durch eine directe Bestimmung der Löslichkeit bestätigt; 1,0 g Strontiumthiosulfat wurde von 3,7 cc Wasser bei Zimmertemperatur gelöst.

Baryumsulfat, $BaSO_3$.

wurde durch Fällen einer Baryumchloridlösung mit Natriumsulfat dargestellt; zur Bestimmung der Löslichkeit wurde der gut ausgewaschene Niederschlag mit einer grösseren Menge Wasser unter häufigem Umschütteln mehrere Tage lang stehen gelassen; 300 cc des klaren Filtrates verbrauchten 0,6 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bis zur Endreaction; da 1 cc der Jodlösung 0,0109 g $BaSO_3$ anzeigt, so wird demnach 1 Theil Baryumsulfat von etwa 46 000 Theilen Wasser von 16° gelöst.

Baryumthiosulfat, $\text{BaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$,

wurde durch Fällen einer gesättigten Baryumchloridlösung mit Natriumthiosulfat dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser in feinen Prismen erhalten. Das lufttrockene Salz enthält 1 Molecül Krystallwasser.

Analyse. Die Lösung von 0,6 g Substanz verbrauchte 22,4 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 93,02 % BaS_2O_3 .

Berechnet für $\text{BaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Procente: BaS_2O_3 93,26

Gefunden » » 93,02.

Das Baryumthiosulfat ist in kaltem Wasser nur wenig löslich; eine Bestimmung, die wie bei den andern Salzen ausgeführt wurde, hat ergeben, dass 1 Theil Baryumthiosulfat von etwa 480 Theilen Wasser bei 18° gelöst wird. Das Salz zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus, lässt man das frisch gefällte Baryumthiosulfat unter Wasser stehen, so wird es alsbald krystallinisch und selbst schön ausgebildete Prismen werden sichtbar.

Zusammenstellung über die Löslichkeit der untersuchten Salze in Wasser von 18°.

	Sulfit.	Thiosulfat.
Calcium- . .	1 : 800 ¹⁾	1 : 2
Strontium- . .	1 : 30 000	1 : 3,7
Baryum- . .	1 : 46 000	1 : 480

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich besonders die Strontiumsalze in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser dazu eignen, die schweflige und unterschweflige Säure von einander zu trennen. Liegen die Alkalisalze dieser Säuren vor, so versetzt man deren Lösung mit Strontiumnitrat (oder Strontiumchlorid) im Ueberschusse, schüttelt tüchtig durch, lässt einige Minuten absetzen und filtrirt durch ein Doppelfilter ab; Strontiumthiosulfat findet sich dann im Filtrate, Strontiumsulfid im Niederschlage vor. Zum Nachweise der unterschwefligen Säure säuert man das Filtrat mit Salzsäure an; entsteht jetzt ein gelblich-weißer Niederschlag von Schwefel, so ist unterschweflige Säure vorhanden. Um die schweflige Säure nachzuweisen übergiesst man den gut ausgewaschenen Niederschlag auf dem Filter mit stark verdünnter Salzsäure oder Weinsäurelösung und versetzt das klare Filtrat mit Jod-Jodkaliumlösung bis keine Entfärbung mehr eintritt. Ist nicht zu wenig schweflige Säure

¹⁾ Nach Roscoe-Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch d. Chemie.

vorhanden, so entsteht hierbei alsbald ein Niederschlag von Strontiumsulfat; auch beim Uebergiessen des Niederschlages auf dem Filter mit Salzsäure oder Weinsäure erkennt man die schweflige Säure leicht an ihrem charakteristischen, stechenden Geruche. Die Genauigkeit dieses Nachweises der schwefligen Säure kann erhöht werden, wenn man dieselbe nach vorausgegangener Oxydation mit Jodlösung als Baryum- und nicht als Strontiumsulfat ausfällt. Man versetzt dann die salz-, beziehungsweise weinsäure Lösung des mit Strontiumnitrat erhaltenen Niederschlages mit Baryumchlorid, filtrirt einen etwa auftretenden Niederschlag (Baryumsulfat) durch ein Doppelfilter ab und fügt zu dem vollkommen klaren Filtrate Jodjodkaliumlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Mit Hülfe dieser Probe kann man noch Spuren von Sulfid neben viel Thiosulfat sicher nachweisen; sie tritt noch in einer Verdünnung ein, bei welcher die Nitroprussidnatrium - Zinkvitriolreaction ausbleibt. Sind neben den schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen lösliche Schwefelmetalle zugegen, so fällt man mit Zinkvitriol im geringen Ueberschuss aus und versetzt das Filtrat mit Strontiumnitrat. Zur besseren Uebersicht lassen wir das folgende Schema folgen:

Die Lösung enthält die Alkalisalze des Schwefelwasserstoffs, der schwefligen —, der unterschwefligen Säure und der Schwefelsäure; sie wird mit Zinksulfat im geringen Ueberschusse versetzt:

Niederschlag.

Filtrat.

Zinksulfid

Sulfid, Thiosulfat, Sulfat;

mit Strontiumnitrat im Ueberschusse:

Filtrat.

Niederschlag.

Strontiumthiosulfat;

Strontiumsulfid, Strontiumsulfat;

mit Salzsäure: Fällung
von Schwefel.

Gut ausgewaschen, dann mit verdünnter Salzsäure übergossen:
Geruch nach schwefliger Säure;

Niederschlag.

Filtrat.

Strontiumsulfat

Schweflige Säure
mit Jod-Jodkalium:
Fällung von
Strontiumsulfat.

Zum Nachweise der Schwefelsäure säuert man eine neue Probe der ursprünglichen Substanz mit verdünnter Salzsäure an, filtrirt ausgeschiedenen Schwefel rasch durch ein Doppelfilter ab und versetzt das klare Filtrat mit Baryumchlorid.

Quantitative Bestimmung von schwefliger und
unterschwefliger Säure neben einander.

In den oben erwähnten Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie sind zwei Verfahren angegeben, nach denen man arbeiten kann, falls gleichzeitig schweflige und unterschweflige Säure neben einander zu bestimmen sind. Nach der einen Methode wird in einer Probe der betreffenden Substanz die unterschweflige Säure durch Erwärmen mit Silbernitrat als Schwefelsilber gefällt und in diesem Niederschlage, nachdem das mitgefällte Silbersulfit mit Ammoniak ausgezogen ist, der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt und als Baryumsulfat gewogen. In einer zweiten Probe der ursprünglichen Substanz wird der Gesamtschwefel bestimmt und alsdann werden aus den erhaltenen Resultaten die zu bestimmenden Stoffe berechnet.

Nach dem zweiten Verfahren bestimmt man in einer Probe den Gesamtschwefel, in einer zweiten die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welche für die schweflige und unterschweflige Säure zusammen erforderlich sind.

Da Strontiumsulfit und Strontiumthiosulfat in Wasser ganz verschieden löslich sind, so lag für uns die Vermuthung nahe, dass man mit Hülfe dieser Salze schweflige und unterschweflige Säure quantitativ von einander trennen und alsdann auf titrimetrischem Wege bestimmen könnte. Der Versuch hat unserer Voraussetzung vollkommen entsprochen; die Methode, die wir im Folgenden kurz beschreiben, zeichnet sich nicht nur durch ihre Einfachheit in der Ausführung, sondern auch durch grosse Genauigkeit aus. Liegen die Alkalisalze der schwefligen und unterschwefligen Säure vor, so löst man eine genau abgewogene Menge der ursprünglichen Substanz (etwa 1 bis 3 g) in Wasser auf und verdünnt diese Lösung auf ein bestimmtes Volumen (auf circa 100 cc).

I. In 10 oder 20 cc dieser Lösung bestimmt man Sulfit und Thiosulfat zusammen, das heisst, man notirt, wieviel Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bis zur Endreaction erforderlich sind. Zweckmässig wiederholt man den Versuch noch ein- bis zweimal. Den gefundenen Werth rechnet man auf die ganze Lösung, also auf die ursprüngliche Substanz, um.

II. 20 bis 50 cc der ursprünglichen Lösung bringt man in einen Messkolben mit der Marke 100, versetzt mit Strontiumnitrat im Ueberschusse, füllt bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Nach mehrstündigem Stehen (zweckmässig lässt man über Nacht absetzen) filtrirt man von der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit durch ein trockenes Doppelfilter in ein trockenes Kölbchen, welches die Marke 50 trägt, genau 50 cc ab und bestimmt darin das Thiosulfat durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung. Da das Strontiumsulfat im Verhältnisse 1 : 30 000 löslich ist, so würde man bei dieser Trennung etwas zu viel unterschweflige und entsprechend zu wenig schweflige Säure finden. Man muss aus diesem Grunde an den erhaltenen Resultaten eine kleine Correctur anbringen.

In 100 cc wässriger Strontiumsulfatlösung sind 0,00333 g SrSO_3 gelöst; diese verbrauchen aber abgerundet 0,4 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung zur Oxydation nach dem Ansätze:

$$8,365 \text{ g } \text{SrSO}_3 : 1000 \text{ cc } \frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung} = 0,00333 : x.$$

Auf 100 cc Filtrat vom Strontiumsulfatniederschlage sind somit 0,4, oder auf 10 cc 0,04 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung von der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter in Abzug zu bringen. Den bei Versuch II erhaltenen »Jodwerth« hat man natürlich auf die ganze ursprüngliche Substanzmenge umzurechnen. Zieht man alsdann von dem gesammten »Jodwerth« I den von II ab, so findet man die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welche zur Oxydation der vorhandenen schwefligen Säure nothwendig war.

Beispiele. A. Die Lösung eines Gemenges von 1,5842 g ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) und 0,9313 g ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$) wurde auf 100 cc verdünnt.

I. 20 cc dieser Lösung verbrauchten 26,2 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung; auf die ursprüngliche Substanz kommen somit $5 \times 26,2 = 131 \text{ cc } \frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}$.

II. 50 cc der obigen Lösung wurden mit Strontiumnitrat vollständig ausgefällt und die Mischung auf 100 cc verdünnt; 50 cc des Filtrates vom Strontiumsulfat-Niederschlage, entsprechend 25 cc ursprünglicher Lösung, verbrauchten 15,8 cc, oder unter Berücksichtigung der Correctur 15,6 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung. Für das Thiosulfat in der ursprünglichen Substanz (= 100 cc Lösung) sind demnach $4 \times 15,6 = 62,4 \text{ cc } \frac{1}{10}\text{-Normal-Jodlösung}$ erforderlich gewesen. Da 1 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung 0,0112 g S_2O_3 anzeigt, so entsprechen die 62,4 cc Lösung $62,4 \times 0,0112 = 0,69888 \text{ g } \text{S}_2\text{O}_3$; dies kommt einem Gehalte von 27,8% S_2O_3 in der ursprünglichen Substanz gleich.

III. Nach Bestimmung I verbraucht die ursprüngliche Substanz 131 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung; zieht man hiervon die für das ganze Thiosulfat verbrauchte Jodmenge, also 62,4 cc ab, so erhält man die dem Schwefelsäureanhydrid (SO_3) entsprechende Jodmenge, nämlich 68,6 cc. 1 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung entspricht $\frac{\text{SO}_3}{20000} g = 0,004 g \text{ SO}_3$; die 68,6 cc zeigen somit $0,004 \times 68,6 = 0,2744 g \text{ SO}_3$ an, was einem Gehalte von 10,92 % SO_3 entspricht.

Analyse.	Berechnet	Procen-te:	SO_3	11,74,	S_2O_3	28,38
	Gefunden	»	»	10,92, ¹⁾	»	27,76.

B. Ein Gemenge von 2,834 g ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$) und 2,4894 g ($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$) wurde auf 100 cc in Wasser gelöst.

I. Auf 10 cc dieser Lösung wurden, als mittlerer Werth von mehreren Bestimmungen, 29,4 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung verbraucht; für die ursprüngliche Substanz somit 294 cc.

II. 20 cc ursprünglicher Lösung, mit Strontiumnitrat ausgefällt und auf 100 cc verdünnt, lieferten ein Filtrat, von dem 50 cc, entsprechend 10 cc ursprünglicher Lösung, 11,5 cc $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung verbrauchten; unter Berücksichtigung der Correctur waren somit für das Thiosulfat der Substanz $10 \times (11,5 - 0,2) = 113 \text{ cc } \frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung erforderlich = 23,77 % S_2O_3 .

III. Für das schwefligsaure Salz verbleiben somit $294 - 113 = 181 \text{ cc } \frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 13,7 % SO_3 .

Berechnet	Procen-te:	S_2O_3	24,00,	SO_3	14,61
Gefunden	»	»	23,77,	»	13,70.

Hat man neben der schwefligen und unterschwefligen Säure auch Schwefelsäure zu bestimmen, so erhitzt man eine neue Portion der ursprünglichen Lösung im Kohlensäurestrom so lange mit Salzsäure, bis die schweflige Säure vollständig verjagt ist und fällt dann im Rückstande mit Baryumchlorid die Schwefelsäure aus. Sind ausserdem noch lösliche Schwefelmetalle zugegen, so digerirt man die Lösung der ursprünglichen Substanz mit aufgeschlämmtem kohlensaurem Cadmium und bestimmt in der vom Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit in der angegebenen Weise schweflige- und unterschweflige Säure, beziehungsweise auch Schwefelsäure.

¹⁾ Das verwendete krystallisirte schwefligsaure Natrium hat geringe Mengen von schwefelsaurem Salz enthalten; deshalb wurde bei dieser und den folgenden Bestimmungen zu wenig Schwefelsäure (SO_3) gefunden.

Zur Ermittlung des Schwefels in dem Schwefelcadmium oxydirt man den gut ausgewaschenen Niederschlag mit bromhaltiger Salzsäure und bestimmt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat.

Freiburg, i. Br., Universitätslaboratorium der med. Abtheilung.

Zur mikrochemischen Auffindung des Magnesiums.

Von

Dr. G. Romijn.

Die zuverlässigste mikrochemische Reaction auf Magnesium ist die Abscheidung als Ammoniummagnesiumphosphat und wird diese von Behrens in seiner »Mikrochemischen Analyse« an erster Stelle erwähnt.

Er befolgt dabei die von Streng gegebene Vorschrift und lässt das Doppelsalz nach Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak aus angewärmter Lösung mittelst Natriumphosphats abscheiden. Er gibt dabei an, wie man sich vor Täuschungen durch die Metalle der Eisen-Gruppe hüten kann. Die Krystalle werden nur aus stark verdünnter Lösung wohl ausgebildet erhalten.

Gelegentlich der Phosphorsäurebestimmung nach der Citratmethode fiel mir die ausserordentliche Dichtigkeit des hierbei erhaltenen Niederschlags von Ammoniummagnesiumphosphat auf. Diese Dichtigkeit liess auf das Vorhandensein von dicken, schweren Krystallen schliessen.

Ich versuchte daher den Zusatz der Citronensäure bei der mikrochemischen Reaction, und zwar mit bestem Erfolg. Es traten bei jeder Verdünnung die von Behrens erwähnten hemimorphen Krystalle auf, in den von ihm gezeichneten Formen, denen sich eine andere, höchst charakteristische Form, wie sie nebenstehende Figur 12 zeigt, zugesellte. Ausserdem wurde hierdurch die Möglichkeit einer Täuschung durch die oben erwähnten Metalle gänzlich ausgeschlossen, da bekanntlich das Ammoniummagnesiumphosphat auch bei ihrer Anwesenheit aus der Citratlösung rein ausfällt.

Fig. 12.

Als zweckmässigste Arbeitsweise fand ich die folgende: Man fügt zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung nicht zu wenig Citronen-